

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90725

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/14	5 1 1			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平5-253595	(71) 出願人	000137030 株式会社ベトカ 東京都千代田区紀尾井町3番6号
(22) 出願日	平成5年(1993)9月17日	(72) 発明者	西村 泰介 茨城県鹿嶋市神栖町東和田4番地 株式会社ベトカ内
		(72) 発明者	江尻 宏 茨城県鹿嶋市神栖町東和田4番地 株式会社ベトカ内
		(74) 代理人	弁理士 伊藤 義 (外1名)

(54) 【発明の名称】 メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルド及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ① 微維断面と微維軸とのなす小さい方の交差角度の平均値が75°以上である、メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルド。② BET比表面積が0.1m²/g以上10m²/g以下であること。③ メソフェーズピッチを溶融紡糸し不融化处理を行い、不融糸のまま或いは250℃以上1500℃以下の温度において不活性ガス中で一次熱処理した後ミルド化し、さらに1500℃以上の温度で不活性ガス中で高温熱処理する製法。

【効果】 接触面積が大きく黒鉛層面が発達しているにもかかわらず、反応等に伴う経時劣化が抑えられ、さらに、高温熱処理温度の選定による黒鉛化度の調整も可能であるので、黒鉛層へのインターカレーション、黒鉛の結晶性を利用する分野用材料に好適である。

(2)

特開平7-90725

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微細断面と微細軸とのなす小さい方の交差角度の平均値が 75° 以上であることを特徴とする、メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルド。

【請求項2】 BET比表面積が $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする、請求項1記載のメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルド。

【請求項3】 メソフェーズピッチを溶融紡糸し不融化处理を行い、不融化系のまま、あるいは、 250°C 以上 1500°C 以下の温度において不活性ガス中で一次熱処理した後ミルド化し、さらに 1500°C 以上の温度で不活性ガス中で高温熱処理することを特徴とする請求項1または2に記載のメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドに関する。更に詳しくは、本発明の方法によって製造された炭素繊維ミルドは金属等との接触面積が大きく、剛性や高温耐熱性の向上効果に優れているので、炭素繊維強化複合材料等に使用するのに有利である。

【0002】

【従来の技術】炭素繊維は、軽量、高強度、高剛性の観点から近年航空宇宙分野から一般産業全般へと広く使用されている。なかでも、炭素繊維強化プラスチックは、比強度、比弾性率の高い構造材料として広く実用化されているが、さらに高温寸法安定性、熱変形抵抗等の高い材料として炭素繊維強化アルミニウム合金及び炭素繊維強化マグネシウム合金〔以下CFRA1、(Mg)という〕等の炭素繊維強化金属(CFRM)の開発が宇宙・航空機用構造材料あるいは車両用エンジン部材として期待されている。

【0003】しかし、例えばCFRA1(Mg)の製造においては、炭素繊維は溶融AlあるいはMgに溶れにくく、しかも一旦溶れるとAlと反応してAl₄C₃を形成し強度が著しく低下するという問題がある。また、このAl₄C₃の生成量は、炭素繊維の種類に関係している。すなわち、炭素繊維を製造する時の焼成温度が $2,000^\circ\text{C}$ 程度のいわゆる黒鉛化率は、 $1,500^\circ\text{C}$ 程度で熱処理したいわゆる炭化系に比べ、炭素の結晶化度が高く炭素同士がしっかりと結合して安定しているため、溶融したAl合金等と反応し難く、アルミニウムカーバイト等のカーバイト形成量が少ない。

【0004】その結果、その機械的諸物性も黒鉛化系を強化繊維としたものの方が高い値を示す。通常、繊維中の黒鉛結晶は黒鉛層面(C面)内ではSP²炭素が強固に結合されているが、面間は弱い分子間力が作用しあっているに過ぎず、力学的、電気的及び化学的にみて極めて異方性の高い結晶である。

2

【0005】従って、C面が繊維軸に平行に配列した、いわゆる一軸配向構造においては、いくつかの異なった微細組織ないし高次構造の存在が可能であり、それらは炭素繊維の前駆体〔ポリアクリロニトリル(PAN)、レーヨン、ピッチ等〕により異なっている。この前駆体の中でも、易黒鉛化性のメソフェーズピッチを原料にした場合、同じ焼成温度でもより高弾性率の炭素繊維を得ることが出来る。従って、アルミニウム合金等との複合化においては特に黒鉛化の発達し易いメソフェーズピッチ系の高弾性率炭素繊維を利用するのが有望である。

【0006】一方、成形の観点からみると、長繊維状の繊維を用いる成形方法は機械的物性に優れた繊維強化金属複合体を作れるが、成形の自由度、成形加工コストの面ではミルドを用いた方が有利である。このような点から、炭素繊維ミルドを金属強化用に用いる場合には、金属との接触面積が増加する分だけ金属と反応する機会が増えるため、よりカーバイト形成に対する注意を払う必要がある。

【0007】そのために、金属との溶れ性を改善し、且つ反応を抑える目的で炭化ケイ素を被覆したり、あらかじめ低温でアルミニウム等のマトリックス金属を被覆しておく方法が試行されている。しかし、これらの方法は、コストアップの割には効果が低い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、黒鉛層面が発達しているにもかかわらず、金属等との反応性の抑えられた強化用炭素繊維ミルドを提供することを目的とする。

【0009】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、炭素繊維ミルドの形状、特に表面形態が金属とのカーバイト形成と重要な関係があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、

①微細断面と微細軸とのなす小さい方の交差角度の平均値が 75° 以上であるメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドを提供する。また、

②BET比表面積が、 $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とするメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドを提供する。また、

③メソフェーズピッチを溶融紡糸し不融化处理を行い、不融化系のまま、あるいは、 250°C 以上 1500°C 以下の温度において不活性ガス中で一次熱処理した後、ミルド化し、さらに 1500°C 以上の温度で不活性ガス中で高温熱処理するメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドの製造方法にも特徴を有する。

【0011】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に用いる原料ピッチは光学的に異方性のピッチ、すなわちメソフェーズピッチが好ましい。このメソフェーズピ

50

(3)

特開平7-90725

3

ッチを用い常法により紡糸、不融化、炭化あるいは黒鉛化することによって作られた炭素繊維はその結晶化度を自由にコントロール出来る。

【0012】メソフェーズピッチは石油、石炭等さまざまな原料から作られるが、ここに用いられるものは、紡糸が可能ならば特に限定されるものではない。本発明者らは、より軽重で且つ剛性に富み高温耐熱性に優れた繊維強化金属を得るための最適なメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドに関し詳細に検討した。

【0013】本発明による炭素繊維ミルドとは、一般に10
チョップドと呼ばれる1mm以上25mm程度の長さのよりも短い、1mm程度以下の長さの炭素繊維を指す。金属強化用の炭素繊維ミルドの形状において最も重要な点は、繊維断面における黒鉛層内の鋭利な凹凸が少ないことである。

【0014】炭素繊維の断面内径方向における黒鉛化度の分布については、G.Kataqiri, H.Ishida and A.Ishitani, carbon 26, 565 (1988) に報告されているように、ピッチ系では表面ほど黒鉛化度が高い傾向を示している。このことは、CFRM用の強化繊維としては、メ
ソフェーズピッチ系炭素繊維のミルド化時なるべく元来繊維内部にあった炭素を表面に露出させない工夫をすることが重要であることを示している。すなわち、なるべく繊維軸と直角に繊維をカットすることが望ましい。言い換えれば、円柱状の炭素繊維ミルドを用いることが重要である。

【0015】鋭利な黒鉛層を繊維断面に多く持つ炭素繊維ミルドを用いた場合、成形時等高温下での金属との接触によるカーバイト形成が多く発生し、強度劣化の激しいものとなり、高温下での長時間の使用には不利となる。繊維強化用に適したメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドとは、繊維断面と繊維軸とのなす小さい方の交差角度の平均値が75°以上、好ましくは80°以上であるミルドである。交差角度の平均値が75°より小さくなると、極端に強度劣化が起る。

【0016】ここで、ミルド化時繊維が繊維軸方向に沿って縦割れを起こした場合、交差角は0°として処理する。この強度劣化は、ミルド化時に繊維軸方向の開裂が多く起り、元来繊維内部にあった反応性に富んだ活性な黒鉛層面の露出面積が大きくなり過ぎ、金属と炭素との
40 反応が激しくなるためと考えられる。

【0017】この破断面と繊維軸とのなす交差角の測定には、SEMを用いることが好適である。また、金属繊維強化用の炭素繊維ミルドの表面状態において重要な点は、繊維の表面積が小さいことである。最適な表面積は、BET比表面積において0.1m²/g以上10m²/g以下である。より好ましくは0.2m²/g以上7m²/g以下である。

【0018】ここにおいて、BET比表面積は相対圧0.3における窒素ガスの吸脱着BET1点法により測
50

4

定する。比表面積が0.1m²/g以下の場合は金属に対する濡れ性が低下し、成形時繊維と金属間に気泡が残存し、強度特性が悪い。

【0019】一方、10m²/g以上になると、金属と接する表面積が極端に増えるため、カーバイト形成の機会が多くなり強度低下を来すものとなる。本発明による炭素繊維ミルドを得るためには、メソフェーズピッチを紡糸し、不融化した後、ピクトリーミル、ジェットミル、クロスフローミル等でミルド化することが有効である。また、不融化後1,500℃以下の温度で不活性ガス中一次熱処理した後、ミルド化することも可能である。

【0020】このようにして作られたメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドは、その後1,500℃以上好ましくは、1,700℃以上での高温熱処理することが好適である。ミルド化後、高温熱処理することによりミルド化時に形成した鋭利な表面炭素が燦化熱重合し、反応性の乏しい表面炭素状態となる。なお、1,500℃以下の熱処理では黒鉛化の発達が低く金属との反応が起こり易く好ましくない。

【0021】メソフェーズピッチ系炭素繊維は、黒鉛層面が繊維軸に平行に配向しており、焼成温度の上昇とともに著しく黒鉛層が発達する。そのため、1,500℃以上の温度で不活性ガス中で熱処理後ミルド化すると、繊維軸方向に発達した黒鉛層面に沿って開裂が発生し易くなり、製造された炭素繊維ミルドの全表面積中に占める反応性に富んだ破断面表面積の割合が大きくなり、活性な炭素と金属との反応が起こり易くなり好ましくない。

【0022】

【作用】従来の金属強化用の炭素繊維ミルドは、成形時に熔融金属との反応が起こり易く強度的にも、耐熱性にも劣っていた。この原因は、主として炭素繊維ミルドの表面状態に原因があった。すなわち、従来の炭素繊維ミルドは、鋭利な活性に富んだ黒鉛層面がいたずらに繊維表面に露出しているため、反応性の高い炭素と熔融金属が反応しカーバイトを形成し、強度劣化が起っていたものと考えられる。

【0023】本発明はこのような問題点を解決するものである。すなわち、メソフェーズピッチを熔融紡糸し不融化処理を行い、不融化糸のまま、あるいは、250℃以上1,500℃以下の温度において不活性ガス中で一次熱処理した後、ミルド化し、さらに1,500℃以上の温度で不活性ガス中で高温熱処理することにより、繊維断面と繊維軸とのなす小さい方の交差角度の平均値が75°以上、BET比表面積が0.1m²/g以上10m²/g以下のメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドを製造する。

【0024】このメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドは、黒鉛層面が発達しているにもかかわらず反応性の乏

(4)

特開平7-90725

5

しい表面炭素状態となっているため、これを用いた繊維強化金属は従来になく機械的強度が高く、且つ耐熱性にも高む。

【0025】

【実施例】以下実施例により更に具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。

（実施例1）軟化点280℃で光学的異方性の石油系メソフェーズピッチを原料とし、幅3mmのスリットの中に直径0.2mmφの紡糸孔を一行に1,500個有する口金を用い、スリットから加熱空気を噴出させて、溶融ピッチを牽引してピッチ繊維を製造した。ピッチの噴出量1,500g/分、ピッチ温度340℃、加熱空気温度350℃、加熱空気圧力0.2kg/cm²Gであった。

【0026】紡出された繊維を、繕修部分が20メッシュのステンレス製金網で出来たベルトの背面から吸引しつつ、ベルト上に鋪集した。この鋪集したマットを空气中、室温から300℃まで平均昇温速度6℃/分で昇温して不融化処理を行なった。

【0027】このようにして得られたメソフェーズピッチ系不融化糸をクロスフローミルでミルド化した後、アルゴン中2,650℃で高温熱処理した。得られたメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドのSEM観察によると、繊維断面と繊維軸とのなす小さい方の交差角度の平均値は87°、比表面積は1.5m²/gであった。また、ミルドの平均の長さは750μmであった。

【0028】このミルドと4.5wt%のマグネシウムを含むアルミニウム合金のパウダーとを、重量比で25:75の割合で均一混合した後、金型に充填した。450℃で30分間保持後、1000kg/cm²の圧力下で20分間ホットプレス成形し、2mm²×10mm²×70mm²の試験片を作製した。この試験片を用いJISR7601に準拠し3点曲げ試験を行い、18kg/mm²の値を得た。

【0029】同様にして作製した試験片を600℃で5

6

時間保持した後、曲げ試験を行なったところ曲げ強度は17kg/mm²と強度劣化がなかった。

【0030】（実施例2）実施例1で得られた不融化糸を1,250℃で一次炭化処理した後ミルド化し、さらにアルゴン中2,500℃で高温熱処理した。得られた炭素繊維ミルドは小さい方の交差角度の平均値は82°、比表面積6.8m²/g、繊維長の平均は700μmであった。

【0031】このメソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドを用い、実施例1と同様にして繊維強化アルミニウム合金試験片を作製し、曲げ試験を行なった。成型直後及び加熱保持後の強度はそれぞれ17kg/mm²、15kg/mm²であった。

【0032】（比較例1）実施例1で得られた不融化糸を2500℃で高温熱処理した後、ミルド化した。このミルドは、SEM観察によると繊維軸方向への微割れを起こしたものが多く、交差角度の平均値は57°であった。また、断面の凹凸も大きいものであった。このミルドの比表面積は12.3m²/g、繊維長の平均は650μmであった。実施例1、2と同様にして3点曲げ強度を測定したところ、成型直後のものは15kg/mm²と殆ど遜色の無いものであったが、600℃保持後の強度は7kg/mm²と強度劣化が激しいものであった。

【0033】

【発明の効果】本発明により、成形加工時あるいは使用時に、高温金属等との反応性が小さく、複合材の機械強度、高温耐熱性の向上に優れた金属強化用メソフェーズピッチ系炭素繊維ミルドを提供することを可能にした。また、本発明の炭素繊維ミルドは接触面積が大きく黒鉛層面が発達しているにもかかわらず、反応等に伴う経時劣化が抑えられ、さらに、高温熱処理温度の選定による黒鉛化度の調整も可能であるので、黒鉛層へのインターカレーションや、黒鉛の結晶性を利用する分野への材料として使用される。